

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-505973

第3部門第2区分

(43) 公表日 平成6年(1994)7月7日

(51) Int.Cl.⁸
A 6 1 K 7/06識別記号 庁内整理番号
8615-4C

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-505982
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)3月18日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)9月22日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP92/00586
 (87) 国際公開番号 WO92/17153
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)10月15日
 (31) 優先権主張番号 P4109999.0
 (32) 優先日 1991年3月27日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), CA, FI, HU, JP, PL, US

(71) 出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
 ドイツ連邦共和国デー40191デュッセルドルフ (番地の表示なし)
 (72) 発明者 ギーデ、カール
 ドイツ連邦共和国デー4010ヒルデン、シュレーエンヴェーク12番
 (72) 発明者 ザイデル、クルト
 ドイツ連邦共和国デー4000デュッセルドルフ13、ノストッフエンシュトラアセ59番
 (74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 髪用化粧品製剤

(57) 【要約】

本発明は、髪の洗浄および手入れ用の剤中に、(A)タ
ンパク質加水分解物のカチオン性誘導体および(B)炭
水化物および/または(C)カチオン性、アニオン性も
しくは両性ポリマーから成る活性物質組み合わせを使用
し、髪の性質、とりわけ脆性および乾燥櫛通りを改善す
ることに関する。

請求の範囲

1. 髪の洗浄および手入れ用の通常の成分を含有する製剤であって、

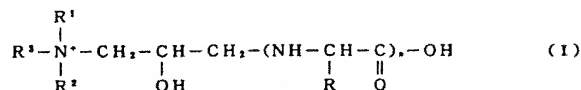
(A)タンパク質加水分解物のカチオン性誘導体および

(B)炭水化物および/または

(C)カチオン性、アニオン性もしくは両性ポリマー

から成る活性物質組み合わせを含有する製剤。

2. (A)は、式(I):



[式中、Rはタンパク質のアミノ酸の側鎖であり、R¹およびR²はそれぞれ炭素原子数1~4のアルキル鎖であり、R³は炭素原子数8~22のアルキル鎖である。]

で示される化合物である請求項1記載の製剤。

3. (A)は、R¹およびR²はメチル基であり、R³はラウリル基である式(I)で示される化合物である請求項2記載の製剤。

4. 活性物質(B)として、炭素原子数5または6の炭水化物を含有する請求項1~3のいずれかに記載の製剤。

5. 炭水化物としてグルコースを含有する請求項4記載の製剤。

6. 活性物質(C)として両性ポリマーを含有する請求項1~5のいずれかに記載の製剤。

7. 成分(A)は、製剤全体に対して0.1~10重量%、とりわけ0.5~5重量%の量で存在する請求項1~6のいずれかに記載の製剤。

8. 成分(B)は、製剤全体に対して0.1~10重量%、とりわけ0.5~5重量%の量で存在する請求項1~7のいずれかに記載の製剤。

9. 成分(C)は、製剤全体に対して0.1~5重量%、とりわけ0.1~2重量%の量で存在する請求項1~8のいずれかに記載の製剤。

明 細 書

髪用化粧品製剤

本発明は、特定の活性物質組み合わせを含有する髪用化粧品製剤に関する。

今日、髪の手入れは、髪用化粧品製剤を用いて多様な方法で行われている。例えば、シャンプーおよびシャワー製剤で洗髪し、パーマメント製剤、染毛製剤およびスタイリング製剤で髪を脱色、染色および整形する。髪手入れ方法は殆んどいずれも、髪の構造に望ましくない損傷を与え得る。そのような損傷は就中、髪の湿潤および乾燥機通りの悪化、帯電の増加、最大引張強さおよび破断伸びの低下、並びに髪型の外観の悪化となって現れる。

このような欠点を克服する既知の一方法は、髪を適当な活性物質(通例、カチオン性界面活性剤; 要すれば、他の物質と組み合わせ得る)による後処理に付すことである。

しかし、この試みは多くの点で不充分である。

すなわち、カチオン性界面活性剤は、非脂性の髪の処理にしか適当でないことが知られている。脂性の髪に対する使用は、髪に更に負担となり、自然の再脂性化を増強するので、不都合である。

更に、カチオン性界面活性剤として通例使用する4級アンモニウム化合物は、生分解性が不充分であるので、生態学的見地から、その使用は避けるか、または控えるべきである。

もう一つの不都合な点は、カチオン性界面活性剤はしばしば、アニオン性界面活性剤を含有する製剤(例えばシャンプー)中に組み合わせることができないので、カチオン性界面活性剤による処理は通例、別の工程(通例、リンスによる)において行わなければならないということである。

望ましくない髪の損傷を防止するために使用する別の物質群は、タンパク質加水分解物である。

西独特許第3528168号には、望ましくない髪の損傷の処置に必要な良好なフィルム形成性によって特徴付けられる、タンパク質加水分解物と、単糖、二

10. 髪の手入れ方法であって、請求項1~9のいずれかに記載の製剤を髪に適用し、接触時間後に濯ぎ落とすことによる方法。

11. 髪の手入れ方法であって、請求項1~9のいずれかに記載の製剤を髪に適用し、そのまま残留させることによる方法。

糖およびオリゴ糖との相乗混合物が記載されている。しかし、既知のタンパク質加水分解物と糖との混合物は、室温で貯蔵中にいわゆるメイラード反応を実際に起こし得るという欠点を有する。その結果、活性物質が分解し、製剤が褐色に変色する。この褐色化は通例、消費者に受容されないので、多量の色素を加えてそれを隠蔽しなければならない。

従って、望ましくない髪の損傷の軽減によって特徴付けられる髪用化粧品製剤が、依然として必要である。

驚くべきことに、タンパク質加水分解物のカチオン性誘導体(A)および炭水化物(B)および/またはカチオン性、アニオン性もしくは両性ポリマー(C)を含有する髪用化粧品製剤は、髪に与える望ましくない影響はるかに少ないことがわかった。このような活性物質組み合わせを使用すると、髪の引張強さが向上し、髪型の維持がより良好となり、ボリューム感が改善される。更に、(A)+(B)および(A)+(B)+(C)の組み合わせは、メイラード反応を起こさない。

従って、本発明は、髪の洗浄および手入れ用の通常の成分を含有する製剤であって、(A)タンパク質加水分解物のカチオン性誘導体および(B)炭水化物および/または(C)カチオン性、アニオン性もしくは両性ポリマーから成る活性物質組み合わせを含有する製剤に関する。

タンパク質加水分解物のカチオン性誘導体(A)は、例えば、アルカリ、酸または酵素により加水分解したタンパク質と、グリシジルトリアルキルアンモニウム塩または3-ハロー-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩との反応によって得られる物質の混合物である。

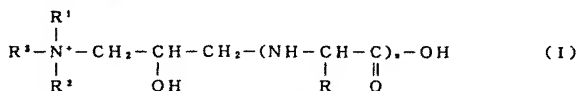
タンパク質加水分解物の出発物質として使用するタンパク質は、動物性および植物性のいずれであってもよい。通常の出発物質は、例えば、ケラチン、コラーゲン、エラスチン、大豆タンパク質、乳タンパク質、小麦タンパク質、絹タンパク質およびアーモンドタンパク質である。

加水分解により生成する混合物の分子量範囲は、約100~50000ダルトンである。平均分子量は通例、約500~1000ダルトンに範囲である。

カチオン性誘導体については、就中日本特許出願77/73485号[ケミカル・アブストラクト(Chemical Abstracts)、アブストラクト90:174508v]に、より詳細に記載されている。

タンパク質加水分解物のカチオン性誘導体は、炭素原子数8~22の長鎖アルキル基を1個または2個有し、炭素原子数1~4の短鎖アルキル基を2個または1個有することが好都合である。長鎖アルキル基を1個有する化合物が好ましい。

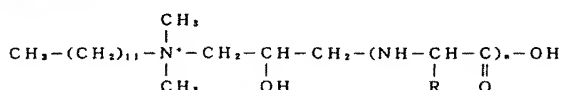
好ましい化合物(A)は、式(I):



[式中、Rはタンパク質のアミノ酸の側鎖であり、R¹およびR²はそれぞれ炭素原子数1~4のアルキル鎖であり、R¹は炭素原子数8~22のアルキル鎖である。]

で示される。

市販の一製品は、ラメクヴァット(Lamequat、商標)L[ヒューミシエ・ファブリック・グリュナウ(Chemische Fabrik Grünau)]である。その構造は、次の通りである:



[式中、Rはコラーゲンのアミノ酸の側鎖である。]。このCTFA名は、ラウリルジモニウム・ヒドロキシプロピルアミノ・ヒドロライズド・アニマル・プロテイン(Lauryldimonium Hydroxypropylamino Hydrolyzed Animal Protein)である。この製品は成分(A)として特に好ましい。

本発明によると、炭水化物(B)として、単糖およびオリゴ糖(例えばショ糖、ラクトースおよびラフィノース)のいずれを使用してもよい。単糖の使用が好ま

しい。好ましい単糖は、炭素原子数5または6のものである。

適当なペントースおよびヘキソースは、例えば、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロースおよびフルクトースである。アラビノース、グルコース、ガラクトースおよびフルクトースが炭水化物として好ましく、グルコースが特に好ましい。

更に、これらのペントースおよびヘキソースの誘導体、例えば対応するオン酸およびウロン酸(糖酸)、糖アルコールおよびグリコシドを、本発明に従って使用してもよい。好ましい糖酸は、グルコン酸、グルクロン酸、糖酸、マンノ糖酸およびムチン酸である。好ましい糖アルコールは、ソルビトール、マンニトールおよびズルシトールである。好ましいグリコシドは、メチルグルコシドである。

4級化した炭水化物を、本発明に従って成分(B)として使用してもよい。市販品グルクヴァット(Glucquat、商標)100[CTFA名:ラウリル・メチル・グルセス-10・ヒドロキシプロピル・ジモニウム・クロリド(Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride)]が、4級化炭水化物として好ましい。

使用する炭水化物は通例、デンプンのような天然原料から得られるので、そのような原料に対応する立体配置を有する(例えば、D-グルコース、D-フルクトースおよびD-ガラクトース)。

本発明に従って使用するのに適当なカチオン性ポリマー(C)の例は、次の通りである:

・ツェルクヴァット(Celquat、商標)およびポリマーJR(Polymer JR、商標)の名称で市販されている種類の4級化セルロース誘導体。ツェルクヴァットH100、ツェルクヴァットL200およびポリマーJR400が、好ましい4級化セルロース誘導体である。

・ビニルピロリドンと、ジアルキルアミノアクリレートおよびメタクリレートの4級化誘導体とのコポリマー、例えば、ジエチルスルフェートで4級化したビニ

ルピロリドン/ジメチルアミノメタクリレートコポリマー。そのような化合物は、ガフクヴァット(Gafquat、商標)734およびガフクヴァット755の名称で市販されている。

・ルヴィクヴァット(Luviquat、商標)の名称で市販されている種類のビニルピロリドン/メチルジモニウムクロリドコポリマー。

・ジメチルジアルアンモニウム塩のポリマー、並びにアクリル酸およびメタクリル酸のエステルおよびアミドとのそのコポリマー。そのようなカチオン性ポリマーの例は、メルクヴァット(Merquat、商標)100[ポリ(ジメチルジアルアンモニウムクロリド)]およびメルクヴァット550[ジメチルジアルアンモニウムクロリド/アクリルアミドコポリマー]の名称の市販品である。

本発明の目的のために適当なアニオン性ポリマーの例は、次の通りである:

・ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸、その塩、アクリル酸およびメタクリル酸のエステルおよびアミドとのそのコポリマー、並びに多官能性剤で架橋して得られるその誘導体。この種類の化合物は、例えばカーボポール(Carbopol、商標)934、カーボポール934P、カーボポール940、カーボポール950、カーボポール980およびホスタセリン(Hostacerin、商標)PN73の名称で市販されている。

・ポリオキシカルボン酸、例えばポリケトカルボン酸およびポリアルデヒドカルボン酸、およびその塩、例えばPOC(商標)HS5060およびPOC(商標)AS5060。

・クロトン酸のポリマー、並びにクロトン酸と、アクリル酸およびメタクリル酸のエステルおよびアミドとのコポリマー、例えば酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー、および酢酸ビニル/プロピオン酸ビニル/クロトン酸コポリマー。この種類の化合物は、ルヴィセット(Luviset、商標)CA-66およびルヴィセットCAPとして市販されている。

本発明において、両性ポリマーとは、分子内に遊離アミノ基と、遊離-COOHまたはSO₃H基との両方を有し、分子内塩を形成し得るポリマー、分子内に

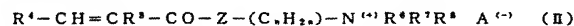
4級アンモニウム基および-COO⁻または-SO₃⁻基を有する双性イオン性ポリマー、並びに-COOHまたはSO₃H基および4級アンモニウム基を有するポリマーであると理解される。

本発明に従って使用するのに適当な両性ポリマーの一例は、 α -ブチルアミノエチルメタクリレートと、N-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-アクリルアミドと、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの簡単なエステルから成る群から選択する2種またはそれ以上のモノマーとのコポリマーである、アンフオマー(Amphomer、商標)として市販のアクリル樹脂である。

本発明に従って使用するのに適当な他の両性ポリマーは、英国公開特許第2104091号、欧州公開特許第47714号、欧州公開特許第217274号、欧州公開特許第283817号および西独公開特許第2817369号に記載されている。

好ましい両性ポリマーは、実質的に下記モノマーから成るポリマーである:

(a)一般式(II):



[式中、R⁴およびR⁵はそれぞれ水素またはメチル基であり、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれC₁₋₄アルキル基であり、ZはNH基または酸素原子であり、nは2~5の整数であり、A⁽⁻⁾は有機または無機酸のアニオンである。]

で示される4級アンモニウム基含有モノマーおよび

(b)一般式(III):



[式中、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ水素またはメチル基である。]

で示されるカルボン酸モノマー。

このような化合物は、本発明に従って、そのまま使用しても、塩の形態で(すなわちポリマーを例えばアルカリ金属水酸化物で中和後に)使用してもよい。そのようなポリマーの製造に関しては、西独公開特許第3929973号に詳細に記載されている。モノマー(a)において、R⁴、R⁷およびR⁸がメチル基であり、

ZがNH基であり、Aがハライド、メトキシスルフェートまたはエトキシスルフェートのイオンであるポリマーが特に好ましい。特に好ましいモノマー(a)は、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドである。前記ポリマーの製造に、アクリル酸をモノマー(b)として使用することが好ましい。

活性物質(A)は、製剤全体に対して0.1~10重量%の量で存在する。0.5~5重量%の濃度が好ましい。

活性物質(B)も、製剤全体に対して0.1~10重量%の量で存在する。0.5~5重量%の濃度が好ましい。

成分(A)および(B)が重量比0.5:1ないし2:1で存在する場合に、特に好ましい効果が得られることがわかった。成分(A)および(B)を実質的に等しい重量部で含有する製剤が特に好ましい。

活性物質(C)は、本発明の製剤中に、製剤全体に対して好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.2~2重量%の量で存在する。

活性物質(A)と(B)、または活性物質(A)と(C)の組み合わせは、髪構造および性質に対して思いがけない強力な作用を示すが、活性物質を3種とも組み合わせると、効果が更に顕著に高まることがわかった。

従って、好ましい一態様においては、本発明の製剤は、活性物質(A)に加えて、活性物質(B)も(C)も含有する。(C)が両性ポリマーである(A)、(B)および(C)の組み合わせが特に好ましい。

本発明の製剤は、製剤を使用後に髪から濯ぎ落とす髪手入れ方法、および製剤を髪に残留させる髪手入れ方法のいずれにおいても使用し得る。

通例使用後に髪から濯ぎ落とす製剤は、例えば、シャンプー、パーマメント用製剤および染毛製剤である。通例髪に残留させる製剤は、例えば、ヘアセッティング製剤、ヘアトニックおよびブローウェーブ用製剤である。必須成分以外に、製剤の種類に応じて、その適用のための通常の他の助剤および添加剤を加えてよい。

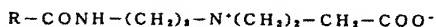
シャンプーの場合、そのような助剤および添加剤は、基剤としての水の他には、

第1表：試験シャンプー

成分	1	2	3	4
テキサポン (Texapon, 商標) N 25 ¹	43	43	43	43
デヒトン (Dehyton, 商標) K-I S ²	10	10	10	10
オイバラン (Euperlan, 商標) PK810IS ³	5	5	5	5
アキポ (Akypo, 商標) RLM100NV ⁴	5	5	5	5
エデノール (Edenor) KPK C12-18+9.2EO ⁵	1	1	1	1
防腐剤	0.3	0.3	0.3	0.3
塩化ナトリウム	1.2	0.25	0.19	0.19
香油、色素	1.1	1.1	1.1	1.1
ラメクヴァット L ⁶	-	3	3	3
D-グルコース	-	3	3	3
ポリマー JR400 ⁷	-	-	0.2	-
西独特許第3929973号によるポリマー P1 ⁸	-	-	-	1
クエン酸	pH7.2 とする	pH7.2 とする	pH7.2 とする	pH7.0 とする
水	全量 100 とする			
粘度 [mPas]	9300	9700	8500	9200

¹ ラウリルエーテル硫酸ナトリウム；CTFA名：ソディウム・ラウレス・スルフェート (Sodium Laureth Sulfate) (水中約2.8%活性物質) [ヘンケル (HENKEL)]

² 式：



で示されるベタイン構造の脂肪酸アミド誘導体；CTFA名：ココアミドプロピル・ベタイン (Cocamidopropyl Betaine) (水中約3.0%活性物質) (ヘンケル)

³ 脂肪アルコールエーテルスルフェートと真珠光沢物質との混合物；CTF

Aニオン性、ノニオン性および双性イオン性界面活性剤、真珠光沢剤、香料、pH調整剤、色素、防腐剤、要すればアルコキシ化した脂肪酸および脂肪アルコール並びに粘度調整剤である。

ヘアリンスも多くの場合水性であり、通例4級アンモニウム化合物、低級アルコール、可溶化剤、活性成分(例えばパンテノール)、ノニオン性ポリマー、粘度調整剤および香油を含有する。

ヘアセッティング製剤は通例、水に加えて、低級アルコール、界面活性剤(好ましくはノニオン性界面活性剤)、安定剤、カチオン性および/またはアニオン性ポリマー、pH調整剤、並びに(セッティングフォームの場合)プロペラントを含有する。

染毛製剤は通例、直接染料および/または酸化染料前駆物質(モディファイアー、顯色剤成分)、界面活性剤、脂肪アルコールおよびpH調整剤を含有する。

パーマメント用製剤は通例、還元剤(チオグリコール酸、チオ乳酸)に加えて、pH調整剤、界面活性剤、錯化剤、可溶化剤、脂肪アルコールおよび香油を含有する。固定液は、還元剤の代わりに、過酸化水素および臭素酸カリウムのような酸化剤を含有する。

実施例

1. 髪の性質の評価

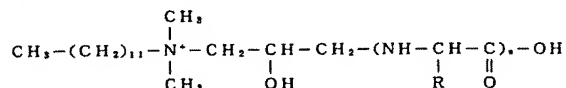
4種のシャンプーを試験した。シャンプーの組成を第1表に示す。

A名：グリコール・ジステアレート (Glycol Distearate) (および) ソディウム・ラウレス・スルフェート (および) ココアミド (Cocamide) MEA (および) ラウレス (Laureth)-9 [水中約3.7%活性物質 (約1.3%アニオン性界面活性剤含有)] (ヘンケル)

⁴ C₁₂₋₁₈ 脂肪アルコール+1.0EO酢酸ナトリウム塩；CTFA名：ソディウム・ラウレス-11・カルボキシレート (Sodium Laureth-11 Carboxylate) (2.2%活性物質) (CHEM-Y)

⁵ パーム核油脂肪酸 (C₁₂₋₁₈) + 9.2エチレンオキシド (ヘンケル)

⁶ 式：



(R=コラーゲンのアミノ酸の側鎖)

で示されるカチオン性タンパク質加水分解物；CTFA名：ラウリルジモニウム・ヒドロキシプロピルアミノ・ヒド라이ズド・アニマル・プロテイン (乾燥重量約3.5%) (ヒューミッシュ・ファブリーク・グリュナウ)

⁷ 4級化したヒドロキシエチルセルロース [ユニオン・カーバイド (Union Carbide)]

⁸ アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドとアクリル酸との、モル比3:1のポリマーを、NaOHで中和したもの (水中2.0%活性物質) a) 処理した髪の伸長測定

アルキンコ (Alkinco) タイプ6621髪房 (長さ12cm) を測定に使用した。

髪を試験シャンプーで20分間処理した後、約30秒間濯ぎ、ブロードライヤーにより38℃で約1.5時間乾燥した。次いで、髪を20分間脱色し (脱色剤の組成：過酸化水素6重量%、ペルオキシ二硫酸アンモニウム1.5重量%、pH9.4とする量の濃アンモニア、残部の水)、水で約1分間濯いだ。次いで、濯ぎ房を上記のようにシャンプーし、濯ぎ、乾燥した。次いで髪をコールドパー

特表平6-505973 (5)

マネントに付し(パーマネント液:チオグリコール酸7重量%、pH9.0とする量の濃アンモニア、残部の水)、水(38℃)で約1分間濯ぎ、固定液(過酸化水素2重量%、pH4.0とする量のクエン酸、残部の水)で処理し、上記のようにシャンプーし、濯ぎ、乾燥した。超脱色、濯ぎ、シャンプー、濯ぎ、乾燥、コールドパーマネント、濯ぎ、固定、濯ぎ、シャンプー、濯ぎおよび乾燥のサイクルを、更に2回繰り返した。乾燥測定を行うためには、髪を空气中で38℃に加熱した。湿度測定のためには、髪を測定直前まで水中に貯蔵した。

以下の値を測定した:

最大破断応力(髪の破断時の引張力)

15%伸長値(髪を15%伸長時の引張力)

破断伸び(髪の破断時の伸び率)

脆性

測定方法は、文献に詳細に記載されている[エルツトル・コスメトロジー(Ärztl. Kosmetologie)15、347-355(1985)およびパルフェメリー・ウント・コスメティーク(Parfümerie & Kosmetik)72、74-81(1991)]。

脆性は、20%およびそれ以下の伸長で破断した髪の割合として表す。

湿度測定	シャンプー	1	2	3	4
最大破断応力 [mN]		380	462	390	511
15%伸長値 [mN]		268	307	290	304
乾燥測定	シャンプー	1	2	3	4
最大破断応力 [mN]		477	446	461	501
15%伸長値 [mN]		432	401	403	418
破断伸び [%]		21	28	28	42
脆性 [%]		68	52	52	30

b)乾燥機通りの評価

褐色の髪(アルキンコ6634、長さ12cm、房重量1g)の乾燥機通りを、対

とした平均値の比較の形態で評価した。処理前の値を測定するために、髪を水(1ℓ/分、38℃)で1.5分間濯ぎ、櫛を通した。次いで、髪をブロードライヤーにより45℃で40分間乾燥した。30℃/40%相対湿度の空气中で12時間調整後、櫛通り測定を行った。次いで、髪を製剤100gで5分間処理した後、濯ぎ、乾燥し、上記のように調整した。その後、乾燥機通り測定を行った。測定方法は、文献に詳細に記載されている[エルツトル・コスメトロジー20、498-502(1990)]。

櫛通りの測定値は、次の通りであった:

シャンプー	乾燥機通り		前/後
	前	後	
	[mJ]		[%]
1	6.5	6.5	100
2	5.1	7.6	150
3	5.5	9.7	175
4	7.6	10.9	144

2. 適用例

a)ヘアセッティングフォーム

	重量%
オイムルギン (Emulgin) O5 ⁹	0.5
ルヴィセッCA-66 ¹⁰	4.5
AMP-95 ¹¹	0.4
ガフクヴァット755 ¹²	0.5
D-グルコース	0.2
ラメクヴァットL	0.2
アンモニア (25%溶液)	0.1
香油	0.13
エタノール	5.0
ドリヴォゾール (Drivosol、商標) 3.5 ¹³	7.0
水	全量100とする

⁹ オレイルアルコール+5エチレンオキシド;CTFA名:オレス(Oleth)-5(ヘンケル)

¹⁰ 酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー(90:10)(BASF)

¹¹ 2-アミノ-2-メチルプロパノール(95%活性物質、残部は水)[Angus・ヘミー(Angus Chemie)]

¹² ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルピロリドンコポリマーを、ジエチルスルフェートで4級化したもの;CTFA名:ポリクォーターニウム(Polyquaternium)11(水中約19%活性物質)(GAF)

¹³ プロパン/イソブタン/ブタン/ジメチルエーテル混合物(24:72:3:1)[フェルス(FULS)]

b) リンス

クレモフォル (Cremophor、商標) RH40 ¹⁴	1.5
デヒクヴァルト (Dehyquart、商標) SP ¹⁵	1.0
ルヴィスコール (Luviskol、商標) K30 ¹⁶	1.0
パンテノール	1.0
D-グルコース	2.0
ラメクヴァットL	1.0
西独特許第3929973号によるポリマーP1	3.0
ヒドロキシエチルセルロース	1.8
エタノール (96%)	12.0
水	全量100とする

¹⁴ ヒマシ油1モル当たり45モルのエチレンオキシドと反応させた水素化ヒマシ油(BASF)

¹⁵ オキシエチルアルキルアンモニウムホスフェート;CTFA名:クォーターニウム(Quaternium)-52(水中50%活性物質)(ヘンケル)

¹⁶ ポリビニルピロリドン(95%活性物質、残部は水)(BASF)

国際調査報告

International application No.
PCT/EP92/00586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
Int. Cl. ⁵ : A61K 7/06	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED	
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)	
Int. Cl. ⁵ : A61K	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	US, A, 4 690 818 (PUCHALSKI, JR. ET AL.) 1 September 1987, see the whole document
X	WO, A, 8 703 196 (AGAVE COSMETICS PROPRIETARY LIMITED) 4 June 1987, see the whole document
X	GB, A, 2 113 245 (L'OREAL) 3 August 1983, see claims 1,10
X	GB, A, 2 148 714 (L'OREAL) 5 June 1985, see the whole document
X	GB, A, 2 188 948 (L'OREAL) 14 October 1987, see the whole document
X	EP, A, 0 395 332 (UNILEVER) 31 October 1990, see claims 1-9; example 1
X	US, A, 4 269 824 (VILLAMARIN ET AL.) 26 May 1981, see the whole document
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date cited to establish the prior art of an invention or other special reasons (as specified) "C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "D" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "E" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited as underlying the principles or theory underlying the invention "F" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "G" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art "H" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 8 July 1992 (08.07.92)	
Date of mailing of the international search report 21 July 1992 (21.07.92)	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	
Authorized officer	
Facsimile No.	
Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

International application No.
PCT/EP92/00586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR, A, 2 665 544 (THOREL) 14 June 1991, see the whole document	1, 7, 9-11
X	EP, A, 0 052 489 (KAO SOAP COMPANY LIMITED) 26 May 1982 see examples 15, 17, 19	1, 7, 9-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 12, No. 275 (C-516) (3122) 29 June 1988, & JP, A, 63 054 313 (SHISEIDO CO LTD) 8 March 1988, see abstract	1-2, 7, 9-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 12, No. 28 (C-471) (2875) 27 January 1988, & JP, A, 62 178 510 (SEIWA KASEI K.K.) 5 August 1987, see abstract	1-2, 7, 9-11
X	SEIFEN OLE FETTE WASCHE, Vol. 113, No. 17, October 1987, AUGSBURG, DE, pages 617-622 "QUATERNISED PROTEINS IN MODERN HAIR CARE", CHESTER et al. see page 620-621, paragraph: Quaternised milk amino acids - Croasilkquat	1, 7, 9-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

EP 9200586
SA 57354

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file as
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 08/07/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4690818	01-09-87	None	
WO-A-8703196	04-06-87	AU-A- 6730287 JP-T- 63502104	01-07-87 18-08-88
GB-A-2113245	03-08-83	LU-A- 83876 BE-A- 895600 CA-A- 1186235 CH-A- 657523 DE-A, C 3301121 FR-A, B 2519863 JP-B- 2044446 JP-A- 58124712 US-A- 5089252	02-09-83 14-07-83 30-04-85 15-09-86 28-07-83 22-07-83 04-10-90 25-07-83 18-02-92
GB-A-2148714	05-06-85	LU-A- 85067 BE-A- 900910 CA-A- 1224153 CH-A- 663898 DE-A- 3439330 FR-A, B 2554000 JP-A- 60109513 US-A- 5008105 US-A- 4796646 US-A- 5080888	19-06-85 26-04-85 14-07-87 29-01-88 09-05-85 03-05-85 15-06-85 16-04-91 10-01-89 14-01-92
GB-A-2188948	14-10-87	FR-A- 2596985 CA-A- 1283862 CH-A- 674460 DE-A- 3712005 JP-A- 62242609	16-10-87 07-05-91 15-06-90 22-10-87 23-10-87
EP-A-0395332	31-10-90	None	
US-A-4269824	26-05-81	None	
FR-A-2655544	14-06-91	None	
EP-A-0052489	26-05-82	JP-B- 2038562 JP-A- 57088109	31-08-90 01-06-82

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

国際調査報告

EP 9200586
SA 57354

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file as
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 08/07/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0052489		JP-A- 57088111 US-A- 4369037	01-06-82 18-01-83

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

フロントページの続き

(72)発明者 ミュラー、ラインハルト
ドイツ連邦共和国デー5140エルケレンツ
7、ゴットフリートーハウスマンーヴェー
ク13番

(72)発明者 ホレンベルク、デートレフ
ドイツ連邦共和国デー4006エルクラー
ト、フリーダーヴェーク31番